

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157955

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

7415-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数43(全 20 頁)

(21)出願番号 特願平5-223317

(22)出願日 平成5年(1993)9月8日

(31)優先権主張番号 9 4 1 6 9 1

(32)優先日 1992年9月8日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニーE. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANYアメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72)発明者 マーク・ステイブーン・ヒツクマン

アメリカ合衆国ワシントン州98684、バン
クーバー、ノースイストセブンスサーク
ル14010

(74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カール防止剤を含有する水性インク組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) 水性担体媒質；

(b) 着色剤；及び

(c) 普通紙印刷エレメントにおけるカールを実質的に
除去するのに十分な量の少なくとも1つのカール防止剤
を含むことを特徴とする水性インク組成物。【効果】 カール防止剤を含有する水性インク組成物
は、保存安定性、デキャップ特性又はプリントの品質に
悪作用を及ぼすことなく普通紙プリント素子の紙のカ
ールを実質的に低減又は除去し、したがって高価で且つ高
な機械的カール阻止装置又は特別なカール耐性物質を
必要としない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水性担体媒質；

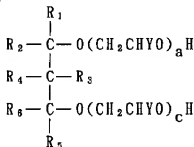
(b) 着色剤；及び

(c) 普通紙印刷エレメントにおけるカールを実質的に除去するのに十分な量の少なくとも1つのカル防止剤を含むことを特徴とする水性インク組成物。

【請求項2】 カール防止剤が25℃で少なくとも4.5%の水溶解度を有し、

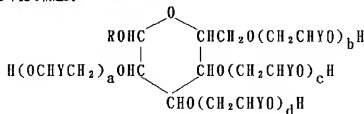
(a) 1,3-ジオール類、1,3,5-トリオール類、アミノ-1,3-ジオール類及び下記の構造式：

【化1】



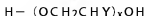
〔式中、R₁、R₂、R₄、R₅及びR₆は独立してH、C_nH_{2n+1}（ここでn=1~4）又はC_nH_{2n}O（CH₂CHYO）_bH（ここでn=1~6及びb=0~2.5）であり；R₃=H、C_nH_{2n+1}（ここでn=1~4）、C_nH_{2n}O（CH₂CHYO）_bH（ここでn=1~6及びb=0~2.5）又は（CH₂）_eNXZ（ここでX及びZは独立してH、CH₃、C₂H₅又はC₂H₄O（CH₂CHYO）_dH（ここでd=0~2.5及びe=0~3））であり；Y=H又はCH₃；a及びcは独立して0~2.5であり；そしてCH₂CHYO単位の総数は0~100であり）を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

(b) ポリオール類及び下記の構造式：

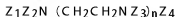


〔式中、R=H又はC_nH_{2n+1}（ここでn=0~4）であり；a、b、c及びdは独立して0~3.0であり；Y=H又はCH₃；そしてCH₂CHYO単位の総数は0~120である）を有するそのポリアルコキシアルキレン誘導体；

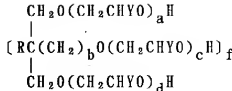
(e) 下記の構造式：

(式中、Y=H又はCH₃、及びx=3~20)；及び

(f) 構造式：

〔式中、Z₁、Z₂、Z₃及びZ₄は独立して（CH₂CH

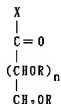
【化2】



〔式中、Rは独立してH、C_nH_{2n+1}（ここでn=0~4）又はCH₂O（CH₂CHYO）_eHであり；Y=H又はCH₃；b=0又は1；a、c、d及びeは独立して0~40であり；f=1~6；そしてCH₂CHYO単位の総数は0~100であるが、但しa、b、c及びd=0、及びf=1である場合はRはHではなく、a、c及びd=0並びにb及びf=1である場合はeは0でない）を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

(c) 下記の構造式：

【化3】



〔式中、X=H、OH、CH₂O（CH₂CHYO）_aH、O（CH₂CHYO）_bH又はOM（ここでOMは金属陽イオンである）であり；n=2~7；R=（CH₂CHYO）_c（ここで、Y=H又はCH₃）；a、b及びcは独立して0~2.5であり；そしてCH₂CHYO単位の総数は0~12.5である）を有する化合物；

(d) ビラノシド及び下記の構造式：

【化4】

YO）_aH（ここで、Y=H又はCH₃）であり；n=1~20；aは独立して0~20であり；そしてCH₂CHYO単位の総数は3~200である）を有する脂肪族ポリアミンのポリオキシアルキレン誘導体からなる群から選択される請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】 着色剤が顔料及び高分子分散剤を含む顔料分散体である請求項2記載のインク組成物。

【請求項4】 着色剤が染料である請求項2記載のインク組成物。

【請求項5】 カール防止剤が構造式(a)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項6】 R_3 及び R_4 が独立してH及び C_nH_{2n+1} (ここで、 $n=1\sim4$)からなる群から選択される請求項5記載のインク組成物。

【請求項7】 カール防止剤が2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールである請求項5記載のインク組成物。

【請求項8】 R_3 が NXZ (ここで、XはH、 CH_3 、 C_2H_5 及び C_2H_4OH からなる群から選択される)である請求項5記載のインク組成物。

【請求項9】 CH_2CHYO 単位の総数 $=2\sim50$ である請求項5記載のインク組成物。

【請求項10】 カール防止剤が3-メチル-1,3,5-ペンタトリオールである請求項5記載のインク組成物。

【請求項11】 カール防止剤が構造式(b)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項12】 CH_2CHYO 単位の総数 $=3\sim50$ である請求項11記載のインク組成物。

【請求項13】 カール防止剤が2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールである請求項11記載のインク組成物。

【請求項14】 カール防止剤が2-メチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールである請求項11記載のインク組成物。

【請求項15】 カール防止剤がソルビトールである請求項11記載のインク組成物。

【請求項16】 カール防止剤が構造式(c)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項17】 カール防止剤がアルファ-D-グルコースである請求項16記載のインク組成物。

【請求項18】 カール防止剤が構造式(d)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項19】 カール防止剤がメチルアルファ-D-グルコシドのオキシアルキレン誘導体である請求項18記載のインク組成物。

【請求項20】 カール防止剤が構造式(e)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項21】 カール防止剤が $200\sim400$ の範囲の分子量を有するトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコールからなる群から選択される請求項20記載のインク組成物。

【請求項22】 カール防止剤が構造式(f)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項23】 カール防止剤がエチレンジアミンのポリオキシエチレン誘導体である請求項22記載のインク組成物。

【請求項24】 上記高分子分散剤がブロックコポリマーを含む請求項3記載のインク組成物であって、インク組成物の総重量を基礎にして約0.1~8%の顔料、0.1~8%のブロックコポリマー及びカール防止剤の重量

と一緒にして8.4~9.8%の水性担体媒質を含むインク組成物。

【請求項25】 インク組成物の総重量を基礎にして約0.01~20%の染料及びカール防止剤の重量と一緒にして8.0~9.9.9%の水性担体媒質を含む請求項4記載のインク組成物。

【請求項26】 ABブロックポリマー、BABブロックポリマー、ABCブロックポリマー及びランダムポリマーからなる群から選択されるポリマーをさらに含む請求項4記載のインク組成物。

【請求項27】 上記インクが改良された色域を有するインクジェットプリンター用水性染料系インクセットの一部であり、上記インクセットがシアンインク、マゼンタインク及びイエローインクを含み、上記インクがそれぞれカール防止剤を含有する請求項4記載のインク組成物。

【請求項28】 シアンインクが1.75~2.5%のアシッドブルー9染料を含有し、イエローインクが1.75~3%のアシッドイエロー23染料を含有し、マゼンタインクが1~3%のリアクティブ反応性レッド180染料及び0.3~1.5%のアシッドレッド52染料を含有する請求項27記載のインク組成物。

【請求項29】 カール防止剤がインクの総重量を基礎にして10~75重量%の量で存在する請求項1記載のインク組成物。

【請求項30】 上記インク組成物が約18~70dyne/cmの表面張力及び20℃で20cP以下の粘度を有するインクジェットインクを含有する請求項1記載のインク組成物。

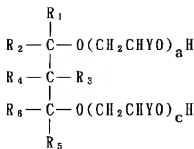
【請求項31】 さらに界面活性剤を含有する請求項1記載のインク組成物。

【請求項32】 本質的にインク組成物を普通紙支持体に施す工程からなる普通紙プリントエレメントの紙のカールの低減方法であって、上記インク組成物が水性担体媒質、着色剤及び上記普通紙支持体のカールを実質的に除去するのに十分な量の少なくとも1つのカール防止剤を含有することを特徴とする方法。

【請求項33】 カール防止剤が25℃で少なくとも4.5%の水溶解度を有し、

(a) 1,3-ジオール類、1,3,5-トリオール類、アミノノ1,3-ジオール類及び下記の構造式:

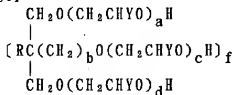
【化5】



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は独立して H 、 C_nH_{2n+1} （ここで $n=1\sim 4$ ）又は $C_nH_{2n}O$ （ CH_2CHYO ） $_bH$ （ここで $n=1\sim 6$ 及び $b=0\sim 25$ ）であり； $R_3=H$ 、 C_nH_{2n+1} （ここで $n=1\sim 4$ ）、 $C_nH_{2n}O$ （ CH_2CHYO ） $_bH$ （ここで $n=1\sim 6$ 及び $b=0\sim 25$ ）又は $(CH_2)_eNXZ$ （ここで X 及び Z は独立して H 、 CH_3 、 C_2H_5 又は C_2H_4O （ CH_2CHYO ） $_dH$ （ここで $d=0\sim 25$ 及び $e=0\sim 3$ ））であり； $Y=H$ 又は CH_3 ； a 及び c は独立して $0\sim 25$ であり；そして CH_2CHYO 単位の総数は $0\sim 100$ である〕を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

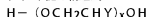
（b）ポリオール類及び下記の構造式：

【化6】

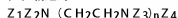


〔式中、 $R=H$ 又は C_nH_{2n+1} （ここで $n=0\sim 4$ ）であり； a 、 b 、 c 及び d は独立して $0\sim 30$ であり； $Y=H$ 又は CH_3 ；そして CH_2CHYO 単位の総数は $0\sim 120$ である〕を有するそのポリアルコキシアルキレン誘導体；

（e）下記の構造式：



〔式中、 $Y=H$ 又は CH_3 、及び $x=3\sim 20$ 〕；及び（f）構造式：

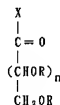


〔式中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 は独立して $(CH_2CHYO)_aH$ （ここで、 $Y=H$ 又は CH_3 ）であり； $n=1\sim 20$ ； a は独立して $0\sim 20$ であり；そして CH_2CHYO 単位の総数は $3\sim 200$ である〕を有する脂肪族ポリアミンのポリオキシアルキレン誘導体からなる群か

〔式中、 R は独立して H 、 C_nH_{2n+1} （ここで $n=0\sim 4$ ）又は CH_2O （ CH_2CHYO ） $_eH$ であり； $Y=H$ 又は CH_3 ； $b=0$ 又は 1 ； a 、 c 、 d 及び e は独立して $0\sim 40$ であり； $f=1\sim 6$ ；そして CH_2CHYO 単位の総数は $0\sim 100$ であるが、但し a 、 b 、 c 及び $d=0$ 、及び $f=1$ である場合は R は H ではなく、 a 、 c 及び $d=0$ 並びに b 及び $f=1$ である場合は e は 0 でない〕を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

（c）下記の構造式：

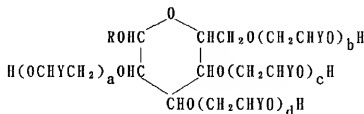
【化7】



〔式中、 $X=H$ 、 OH 、 CH_2O （ CH_2CHYO ） $_aH$ 、 O （ CH_2CHYO ） $_bH$ 又は OM （ここで OM は金属陽イオンである）であり； $n=2\sim 7$ ； $R=(CH_2CHYO)_c$ （ここで、 $Y=H$ 又は CH_3 ）； a 、 b 及び c は独立して $0\sim 25$ であり；そして CH_2CHYO 単位の総数は $0\sim 125$ である〕を有する化合物；

（d）ピラノシド及び下記の構造式：

【化8】



ら選択される請求項3記載の方法。

【請求項34】 カール防止剤が構造式(a)を有する化合物である請求項3記載の方法。

【請求項35】 カール防止剤が構造式(b)を有する化合物である請求項3記載の方法。

【請求項36】 カール防止剤が構造式(c)を有する化合物である請求項3記載の方法。

【請求項37】 カール防止剤が構造式(d)を有する化合物である請求項3記載の方法。

【請求項38】 カール防止剤が構造式(e)を有する化合物である請求項3記載の方法。

【請求項39】 カール防止剤が構造式(f)を有する化合物である請求項3記載の方法。

【請求項40】 上記着色剤が顔料及び高分子分散剤を含有する請求項3記載の方法。

【請求項41】 上記着色剤が染料を含有する請求項3記載の方法。

【請求項42】 上記インク組成物がさらにA Bブロックポリマー、B A Bブロックポリマー、A B Cブロックポリマー及びランダムポリマーを含有する請求項41記載の方法。

【請求項43】 上記インク組成物がインクジェットインクを含有し、上記インクを支持体に施す上記工程が上記インクをインクジェットプリンターを用いて施すことを含む請求項33記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は水性インク、より詳細には印刷した普通紙エレメントのカールを除去する水性インクジェットインク組成物に関する。

【0002】

【発明の背景】インクジェットプリントは、電子デジタル信号に反応して紙又は透明フィルムのような支持体上に付着されるインク滴を生じる非衝撃性方法である。熱又はバブルジェット式ドロッピング・オン・デマンド(drop-on-demand)インクジェットプリンターは、オフィス及び家庭のパソコン用出力として広く用いられている。インクジェットプリントに用いられる水性インクは、主成分として水を有する。水は、大部分が有機溶媒で構成される非水性インクに対して非毒性で、非可燃性で、環境に有害でないという利点を有する。水はまた、分散顔料又は溶解染料用の優れた媒質でもある。

【0003】しかしながら、大量の水を濃縮して用いることはいくつかの不利益を伴う。水は低沸点有機溶媒に比べて蒸発速度が遅く、このことが乾燥速度を低減させて、したがってプリント速度を低減させる。水はさらに紙と相互作用して、紙のしわ及び紙のカールとして知られている2つの主なゆがみを引き起こす。紙のしわは、衝撃、くぼみ及び他の不整を印刷紙上に無作為に生じさせて紙の外見にしわを作るゆがみである。カールは、紙の縁が紙の中心に向かって移動する現象である。カールの方向は、紙のプリントされた側であるか、或いはプリントされていない側であることもある(後者は「逆カール」として知られている)。

【0004】カールはプリント直後に現れることがあるが、又は現れるのに1日又は2日を要することがある。その最終状態では、紙シートは管の形態を取る。カールした紙は積み重ねたり、シートに広げたりできず、そのためユーザーは非常に不便をきたす。カールしたシートは広げたり又は保存するのが難しく、媒質供給、トランキング及びプリント整合のような近平面性を要する工程に用いることができない。カールはベタ充填プリント(solid fill printing)で最も一般的で、したがって本章のプリントに对照するものとして図表において最も深刻な問題である。同じ理由で、それは主として図表

が顕著な4色プリントにおける関心事である。発熱体(一般に水性インクの乾燥速度を増すために用いられる)を使用すると紙のカールが促されることは公知である。

【0005】熱ローラー及び張力アプリケーションャーのようなカールを低減するための種々の機械的装置が試みられてきた。これらの装置は辺縁部で有効なだけで、プリンターの経費及び寸法をかなり増大させる(カールを低減するために用いられる熱ローラーは乾燥速度を増すために用いられるヒーターとは異なる。前者の熱ローラーの場合、熱はプリント後に紙の両側にかけられるが、後者のヒーターの場合、熱はプリント工程中にかけられる)。

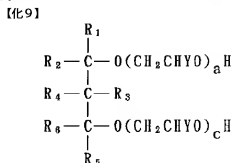
【0006】プリント媒質を改質することによりカールを低減することも公知である。しかしながら、このアプローチは、経費がかかり、かつ広範囲のオフィス用紙、特に電子写真複写機用紙市場に販売されているものを使用し得るプリンター、又はいわゆる「普通紙」プリンターを消費者が圧倒的に好むために、非常に望ましくない。したがって、紙カールを生じることなく全ページ図表にプリントし得る水性インク組成物が当業界には必要であり、したがって経費のかかる、非効率なそして厄介な機械的装置又は特別なプリント媒質が必要でなくなる。

【0007】本発明のインク組成物は、つまりコゲーション(kogation)、低プリント品質又は保存不安定性の誘発といったようないかなる有害な作用も伴わずに、そして装備又は媒質を修正することにより得られるよりもっと低コストで上記の必要を満たす。

【0008】

【発明の概要】ある態様において、本発明は、水性担体媒質、着色剤及び普通紙印刷エレメントのカールを実質的に除去するのに十分な量の少なくとも1つのカール防止剤を含む水性インク組成物を提供する。着色剤は顔料分散体又は染料である。カール防止剤は25℃で少なくとも4、5%の水溶解度(水100グラム当たり4、5グラム)を有し、好ましくは:

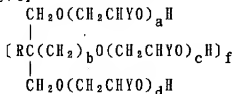
【0009】(a) 1,3-ジオール類、1,3,5-トリオール類、アミノ-1,3-ジオール類及び下記の構造式:



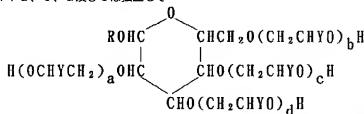
〔式中、 R^1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は独立して H 、 C_nH_{2n+1} （ここで $n=1\sim4$ ）又は $C_nH_{2n}O$ （ C_2H_4YO ） bH （ここで $n=1\sim6$ 及び $b=0\sim25$ ）であり； $R_3=H$ 、 C_nH_{2n+1} （ここで $n=1\sim4$ ）、 $C_nH_{2n}O$ （ C_2H_4CHYO ） bH （ここで $n=1\sim6$ 及び $b=0\sim25$ ）又は $(CH_2)_eNXZ$ （ここで X 及び Z は独立して H 、 CH_3 、 C_2H_5 又は C_2H_4O （ C_2H_4CHYO ） dH （ここで $d=0\sim25$ 及び $e=0\sim3$ ））であり； $Y=H$ 又は CH_3 ； a 及び c は独立して $0\sim25$ であり；そして C_2H_4CHYO 単位の総数は $0\sim100$ である〕を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

【0010】(b) ポリオール類及び下記の構造式：

【化10】



〔式中、 R は独立して H 、 C_nH_{2n+1} （ここで $n=0\sim4$ ）又は C_2H_4O （ C_2H_4CHYO ） eH であり； $Y=H$ 又は CH_3 ； $b=0$ 又は 1 ； a 、 c 、 d 及び e は独立して



〔式中、 $R=H$ 又は C_nH_{2n+1} （ここで $n=0\sim4$ ）であり； a 、 b 、 c 及び d は独立して $0\sim30$ であり； $Y=H$ 又は CH_3 ；そして C_2H_4CHYO 単位の総数は $0\sim120$ である〕を有するそのポリアルコキシアルキレン誘導体；

【0013】(e) 下記の構造式：

$H-(OCH_2CHY)_xOH$

〔式中、 $Y=H$ 又は CH_3 、及び $x=3\sim20$ 〕；及び(f) 構造式：

$Z_1Z_2N(CH_2CH_2NZ_3)_nZ_4$

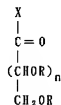
〔式中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 は独立して $(CH_2CHYO)_aH$ （ここで、 $Y=H$ 又は CH_3 ）であり； $n=1\sim20$ ； a は独立して $0\sim20$ であり；そして C_2H_4CHYO 単位の総数は $3\sim200$ である〕を有する脂肪族ポリアミンのポリオキシアルキレン誘導体からなる群から選択される。

【0014】別の態様では、本発明は、特にインク組成物を普通紙支持体に施す工程からなる普通紙プリント素子の紙カールを低減する方法であって、上記のインク組成物が水性担体媒質、着色剤及び上記の支持体の紙カールを実質的に除去するのに十分な量の少なくとも1つの

$0\sim40$ であり； $f=1\sim6$ ；そして C_2H_4CHYO 単位の総数は $0\sim100$ であるが、但し a 、 b 、 c 及び $d=0$ 、及び $f=1$ である場合は R は H ではなく、 a 、 c 及び $d=0$ 並びに b 及び $f=1$ である場合は e は 0 でない〕を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

【0011】(c) 下記の構造式：

【化11】



〔式中、 $X=H$ 、 OH 、 CH_2O （ C_2H_4CHYO ） aH 、 O （ C_2H_4CHYO ） bH 又は OM （ここで OM は金属陽イオンである）であり； $n=2\sim7$ ； $R=(CH_2CHYO)_c$ （ここで、 $Y=H$ 又は CH_3 ）； a 、 b 及び c は独立して $0\sim25$ であり；そして C_2H_4CHYO 単位の総数は $0\sim125$ である〕を有する化合物；

【0012】(d) ヒラノシド及び下記の構造式：

【化12】

カール防止剤を含むことを特徴とする方法を包含する。

【0015】カールを除去するという利点の他に、驚くべきことに本発明のインクはさらに特定の用途に有益であるということが見いだされた。例えば、以下でさらに詳しく説明するように、本明細書に記載されているカール防止剤を用いたある種のインクで“バドリング”を制御し得ることが判明した。“バドリング”とは、ベンゾズルからカバプレート上にインクが広がることを示し、これはプリント時に欠陥を生じる恐れがある。本発明の染料系インクが彩度及び色域の増大を引き起こすことも見出されたが、これにより従来可能であったよりも染料濃度の範囲が広くなり、インクを処方する際に詳しく汎用性がさらに増した（米国特許第5,118,350号参照）。

【0016】さらに、当業者は、上記に列挙した多数の化合物が他の目的のためのインクジェットインク用の公知の添加剤であるということを認識している。例えば、米国特許第5,100,469号は、0.1ないし約8重量%のメソエリトリオール、トリメチロールアルキル化合物、トリメチロールアルキルアミン又はその塩を添加することによりプリントインクジェットインクの乾燥速度が改

良され得ることを教示する。同様に、特開平 2-14262 号及び特開平 2-14260 号公報は、1.0~1.0 重量%の低級アルコールと組み合わせて、それぞれ 0.5~2.5 重量%のトリメチロールエタン又はトリメチロールプロパンを有する速乾性染料系インクジェットインクを教示する。

【0017】また、多数のこのような化合物は公知の保湿剤である。しかしながら、一般にこれらの化合物は本明細書に教示されたカル防止利益を得るには低過ぎる濃度で用いられてきた。それにもかかわらず、これらの化合物はカル防止作用を生じるのに十分な濃度で用いた場合は、依然として有効な保湿剤であることが見出されていた。

【0018】

【発明の詳細】本発明の水溶性インクは特に、概してインクジェットプリンター、とりわけ熱インクジェットプリンターに使用するのに適している。本インク組成物は顔料及び染料系インクの両方を包含する。インクは特定のインクジェットプリンターの要件に適合して当業界で十分公知である、つり合いのとれた光安定性、汚れ耐性、粘度、表面張力、光学濃度、低毒性、高物質相溶性及び乾燥速度を提供する。

【0019】水性担体媒質

水性担体媒質は、水又は水とカル防止剤以外の少なくとも 1 つの水溶性有機溶媒と混合物である。一般に脱イオン水を用いる。水溶性有機溶媒は十分公知であって、その代表例は米国特許第 5,085,698 号に開示されている（その記載内容を参照によって本明細書に加入する）。水と水溶性有機溶媒との好適な混合物の選択は、望ましい表面張力及び粘度、選択した着色剤、インクの乾燥時間、並びにインクがプリントされる媒質支持体の要件による。少なくとも 2 つの水酸基を有する水溶性有機溶媒（例えば、ジエチレングリコール）と脱イオン水との混合物が水性担体媒質として好ましい。

【0020】水と有機溶媒との混合物を水性担体媒質として用いる場合、水はカル防止剤の重量を含めた水性担体媒質の総重量を基礎にして 30 重量%~95 重量%、好ましくは 60 重量%~95 重量%の水溶性担体媒質を含有する。水性担体媒質の量（カル防止剤の重量を含む）は、有機顔料を選択する場合はインクの総重量を基礎にして約 70~99.8%、好ましくは約 84~99.8%、無機顔料を選択する場合は約 25~99.8%、好ましくは約 70~99.8%、そして染料を選択する場合は 80~99.8% の範囲である。

【0021】着色剤

本発明において有用な着色剤は顔料分散体及び染料である。“顔料”という用語は、不溶性の粒状状態で使用される着色剤を意味する。“染料”という用語は、可溶性状態で用いられる着色剤を意味する。“顔料分散体”という用語は、当業界で公知のようにそして本明細書中に

用いられているように、顔料と分散剤との混合物を示す。好ましくは、分散剤は高分子分散剤である。

【0022】染料：本発明に有用な染料としては、陰イオン性、陽イオン性、両性及び非イオン性染料が挙げられる。このような染料は当業者には十分公知である。陰イオン性染料は水性溶液中で着色陰イオンを生じる染料であり、陽イオン性染料は水性溶液中で着色陽イオンを生じるものである。一般に、陰イオン性染料はイオン部分としてカルボン酸又はスルホン酸基を含有する。陽イオン性染料は通常、第四級窒素基を含有する。両性染料は陰イオン性、陽イオン性であるか又は溶液 pH の関数として両方の電荷を有する。ある種の非イオン性染料は、水性インクに用いるのに十分な水溶解度を有する。水性担体媒質中で不十分な溶解度を有する染料は顔料として処理し、下記と同様の方法で水性インクに用いるために分散し得る。

【0023】上記の全種類の染料は一般にその最終用途によって分類される。本発明のより有用な種類の染料のいくつかは酸性、塩基性、直接、食用、分散、媒染、バット、溶媒及び反応性染料である。これらの種類のあらゆる染料は、1 つ又はそれ以上の独特な官能基、例えばニトロ化合物、ニトロ化合物、アゾ化合物、スチルベン化合物、トリアリールメタン化合物、キサンタン化合物、キノリン化合物、チアゾール化合物、アジベン化合物、オキサジン化合物、チアジン化合物、アミノケトン化合物、アントラキノン化合物、インジゴ化合物及びフタロシアン化合物、ジフェニルメタン化合物、アクリジン化合物、キノリン化合物、メチン又はポリメチン化合物、インダミン又はインドフェニル化合物を有し、これらはすべて当業者には十分公知である。インク組成物に用いられる染料の色及び量は、大いに選択の関数であって、主としてインクを用いて達成されるプリントの望ましい色、染料の純度及びその濃度によって異なる。染料が低濃度であるとき十分な色鮮やかさが生じない。高濃度ではプリントヘッド性能が不十分であつたり或いは許容できない暗色を生じたりする。染料は、インクの総重量を基礎にして 0.01~20 重量%、好ましくは 0.05~8 重量%、さらに好ましくは 0.1~5 重量%の量で存在する。

【0024】顔料：分散に有用な顔料は、広範囲の有機及び無機顔料を単独で又は組み合わせで含有する。水性担体媒質に実質的に不溶性の染料もここに記載される。顔料粒子は、インクジェットプリント装置を通過する、特に通常 10~50 ミクロンの範囲の直径を有する突出ノズルでのインクを易流動性にさせるに十分小さい必要がある。粒径はさらに、顔料分散体の安定性に影響を及ぼす。微小粒子のブラウン運動は、粒子の沈降を防ぐのに役立つ。粒径が小さいと、最大色濃度にとっても望ましい。有用な粒径の範囲は約 0.005 ミクロン~15 ミクロンである。好ましくは顔料の粒径は 0.0

0.5〜5ミクロンであり、最も好ましくは0.01〜0.5ミクロンである。

【0025】選択された顔料は、乾燥又は湿潤形態で用い得る。例えば、顔料は通常水性媒質中で製造され、その結果生じる顔料は水湿潤性プレスケーキとして得られる。プレスケーキ形態では、顔料は乾燥形態である場合のような程度には凝集しない。したがって、水湿潤性プレスケーキ形態の顔料は乾燥顔料からインクを製造する工程におけると同等の凝集を必要としない。本発明を実施するに際して用い得る代表的な市販の乾燥及びプレスケーキ顔料は、前述の米国特許第5,085,698号に開示されている。

【0026】金属又は金属酸化物の微細粒子を用いて本発明を実施してもよい。例えば、金属及び金属酸化物は、磁気インクジェットインクの調製に適している。微細粒径の酸化物、例えばシリカ、アルミナ、チタニア等を選択してもよい。さらに、微細粉砕金属粒子、例えば銅、鉄、スチール、アルミニウム及び合金を適切な用途のために選択し得る。有機顔料の場合、インクは約30重量%まで顔料を含有し得るが、しかし大半の熱インクジェットプリント用途には、一般には総インク組成物の重量の約0.1〜1.5%、好ましくは約0.1〜8%である。無機顔料を選択する場合、インクは有機顔料を用いたインクに比べて高い重量%の顔料を含有する傾向があり、無機顔料は一般に有機顔料より高い比重を有するために、いくつかの場合には約75%という高さである。

【0027】分散剤：高分子分散剤は、顔料用の好ましい分散剤である。本発明の実施に適した高分子分散剤としては、A-B、B-A-B又はA-B-Cブロックコポリマーが挙げられる。ペンノズルをふさぐ傾向がある高分子種を含まないために、基トランスファー重合合法により製造される高分子分散剤が最も好ましい。好適なA-B又はB-A-Bブロックコポリマー及びその合成は、前述の米国特許第5,085,698号に開示されている。好適なA-B-Cトリブロックコポリマー及びその合成は、Ma et al., USN 07/838,181 (1992年2月20日出願) (その記載内容を参照によって本明細書に加入する)に開示されている。ランダムコポリマーは分散剤として用い得るが、それらは顔料分散体を安定化するのにブロックポリマーと同様には有効でなく、したがって好ましくない。

【0028】高分子分散剤は一般に、総インク組成物の約0.1〜30重量%、好ましくは約0.1〜8重量%の範囲で存在する。顔料粒子の分散安定性は、高分子分散剤が十分に存在すると悪影響を受ける。好ましい高分子分散剤化合物の他に、或いは代わりに、界面活性剤化合物を分散剤として用いてもよい。これらの例としては、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性又は両性界面活性剤が挙げられる。非高分子並びにいくつかの高分子分散剤の詳細な一覧表は、McCutcheon's Functional Ma

terials, North American Edition, 1990 Manufacturing Confection Publishing Co., Glen Rock, NJ, 07452の分散剤に関する節(110〜128ページ)に示されている(その記載内容を参照によって本明細書に加入する)。

【0029】カール防止剤

本発明に用いるのに適したカール防止剤は、ポリヒドロキシ基とアルキレンオキシドとの反応によって得られるポリヒドロキシ基及び/又はポリオキシアルキレン基を含有する。本化合物は、25℃で少なくとも4.5%の水溶解度(水100部中にカール防止剤4.5部)を有し、下記に開示した種類の化合物に代表される。

【0030】(a) 1,3ジオール類、1,3,5-トリオール類、アミノ-1,3-ジオール類又は上記の構造式を有するそれらのポリオキシアルキレン誘導体は、本発明に用いるのに適した第一の種類のカール防止剤を構成する。この種類に含まれるカール防止剤の例として2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、1,2,4-ブタントリオール、3-メチル-1,3,5-ペンタントリオール、1,3,5-ペンタントリオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)アミノ化合物、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2',2''-ニトリロエタノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール及び2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールが挙げられる。アミノ化合物は、塩酸のような鉱酸で全部又は部分中和し得る。ポリオキシアルキレン化合物は、上記一覧の化合物から誘導される。

【0031】(b) 本発明に用いるのに適した別の種類のカール防止剤は、ポリオール及び上記構造式を有するそのオキシアルキレン誘導体より成る。この種類においては、「ポリオール」という用語は、水酸基又はヒドロキシメチル基を主鎖に結合する3〜8個の水酸基を有する化合物を意味する。「オキシアルキレン誘導体」という用語は、水酸基上で水素を置換する1つ又はそれ以上のオキシアルキレン反復単位を意味する。この種類のポリヒドロキシ化合物のいくつかの例として2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、トリメチルエタノール、メソ-エリトリール、D-、L-及びDL-エリトリール、アドニール、D-及びL-アラビトール、キシリトール、ズルシトール、L-イジトール、D-マンニトール、D-ソルビトール及びラセミソルビトールが挙げられる。

【0032】ポリオキシアルキレン誘導体は、上記の群からのポリヒドロキシ化合物から誘導される。未反応グ

リセロールは有効なカル防止剤であることが見出されなかったし、未反応ペンタエリトリールは十分な水溶解度を有していない。しかしながら、グリセロール及びペンタエリトリールのポリオキシアルキレン誘導体は有用なカル防止剤であることが判明している。オキシアルキル化のための他の有用なトリオールは、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン及び1,2,6-ヘキサントリオールである。ポリオール/アルキレンオキシド結合物のいくつかの市販の例としては、Liponic(R)EG-1、Liponic(R)50-20 (Lipo Chemicals Co., Paterson, NJ); Photanol(R)PHO-7149、Photanol PHO-7155 (Henkel Corporation; Ambler, PA); Voranol(R)230-660、Voranol(R)234-630 (Dow Chemical Co.; Midland, MI); Fomrez(R)T-279、Fomrez(R)T-315、Fomrez(R)E T-190及びFomrez(R)ET-250 (Witco Corporation, Organics Division; New York, NY) が挙げられる。

【0033】(c) アルドース、ケトース、アルドン酸、可溶性金属アルドン酸塩、及びそのポリアルコキシアルキレン誘導体は、種類(c)のカル防止剤を構成する。これらの化合物の例としては、D-及びL-型のエリトロース、トレオース、アラビノース、リボース、リキソース、キシロース、グルコース、マンノース、アルトロース、アロース、タロース、ガラクトース、イドース、グルース及び上記の対応するアルドン酸が挙げられる。後者の例は、D-グルコン酸、D-マンノン酸、D-アールトロン酸及びD-アロニン酸である。可溶性金属アルドン酸塩の例はグルコン酸カリウムである。

【0034】(d) ヒラノシド及びそれらのポリアルコキシアルキレン誘導体は本発明に用いるためのその次の種類のカル防止剤を構成する。その例としては、メチルアルファ-D-グルコシド及びメルベーター-D-アロシドが挙げられる。ポリオキシアルキレン誘導体としては、Amerchol, Edison NJから入手可能なGlucan R製品が挙げられる。

【0035】(e) 種類(e)に含まれるカル防止剤は、上記の構造式を有するポリ(アルコキシエチレン)化合物である。この種類の代表的化合物としては、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、ポリエチレングリコール400、ポリエチレングリコール1000等が挙げられる。ジエチレングリコールは有効なカル防止剤ではない。より高い分子量の化合物はインクに過剰な粘度を付与し、顔料分散体の凝集を引き起こす可能性が有って、効果がほとんどないカル防止剤である。したがって、このような化合物は好ましくない。

【0036】(f) 最後の種類のカル防止剤は脂肪族ポリアミンのポリオキシアルキレン誘導体、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレン

トラアミン等のポリオキシアルキレン誘導体を含む。トリエチレントラアミンのポリアルキレン誘導体の市販の例としては、Fomrez R K-22-66 (Witco Corporation, Organics Division; New York, NY) である。アミン基は、硫酸、例えば硫酸で全部又は一部中和される。

【0037】上記の種類の範囲内及びそれに含まれる化合物の混合物も本発明に有用である。種類(a)又は(b)からのある化合物と種類(e)からのある化合物との混合物が特に好ましく、この場合、選択された化合物の1つはカル防止混合物の総重量を基礎にして10~90%、好ましくは25~75%の量で存在する。種類(a)~(f)の化合物のポリオキシアルキレン誘導体は、エチレン又はプロピレンオキシドから、あるいは両方のオキシドの組み合わせから調製されるが、しかしエチレンオキシド又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物が好ましい。単一アルキレンオキシドとの反応は、各々の水酸基上の種々の程度のオキシアルキル化を有する化合物の混合物を生じ得る。したがって、上記の構造式はある範囲のオキシアルキレン単位を含有する平均組成物を基礎にしている。プロピレン及びエチレンオキシドのランダム及びブロックコポリマー鎖を用いてもよい。例えば、ポリヒドロキシ化合物をまずプロピレンオキシドと反応させ、次いで順次エチレンオキシドで終結させる。

【0038】多くの場合、種々の水酸基又はそれらのアルコキシド塩は非等価位置にある。したがって、立体因子及び求核性によってそれらは異なる割合でアルキレンオキシドと反応し得る。したがって、同一化合物内の種々の水酸基は異なる重合程度を有し得る。紙カル内を実質的に除去する際に有効であるためには、カル防止剤はインク組成物の総重量を基礎にして少なくとも10重量%の量で存在しなければならない。カル防止剤の許容可能範囲はインクの総重量を基礎にして10~75%、好ましくは12~55%、最も好ましくは15~30%である。

【0039】その他の成分

該インクはその他の成分を含有し得る。例えば、上記の界面活性剤を用いて表面張力を変え、並びに浸透を最小に得る。しかしながら、界面活性剤は顔料分散体を不安定にし得るため、界面活性剤と他のインク成分との相溶性を確保するよう注意する必要がある。水性インクにおいては、界面活性剤はインクの総重量を基礎にして0.01~5%、好ましくは0.2~3%の量で存在する。微生物の増殖を阻止するためにインク組成物に殺生物剤を用いる。このような殺生物剤の例としては、Dowicidex(R) (Dow Chemical, Midland, MI)、Nuosept(R) (Huls America, Inc., Piscataway, NJ)、Omidines R (Olin Corp., Cheshire, CT)、Nopocidex(R) (Henkel Corp., Ambler, PA)、Troysans(R) (Troy Chemical Corp., Newark, NJ) 及び安息香酸ナトリウムが挙げら

れる。

【0040】さらに、重金属不純物の有害作用を除去するためにEDTAのような金属イオン封鎖剤を含有させてもよい。その他の公知の添加剤、例えば粘度調整剤、及びその他のアクリル系又は非アクリル系ポリマーを加えてインク組成物の種々の特性を改良してもよい。上記のように、本発明の多数のカール防止剤は多数のインクジェットインク処方物のための有効な保湿剤である。

【0041】インク調製

本発明のインク組成物は、他のインクジェットインク組成物と同一の方法で調製する。着色剤として顔料分散体を用いる場合、分散体は水中で選択された顔料と分散剤を予備混合して調製する。分散工程は、米国特許第5,026,427号に記載されているように、水平ミニミル、ボールミル、アトリッター中で、又は少なくとも1000psiの液体圧力で液体ジェット相互作用室内の複数のノズルに混合物を通して、水性担体媒質中の顔料粒子の均質分散を生じることにより達成し得る。浸透又はデキャップ(decap)特性を改良し得る他の補助溶剤を分散工程中に存在させてもよい。

【0042】染料を着色剤として用いる場合は、分散剤は存在せず、顔料解凝集の必要がない。染料系インクは、分散装置よりはむしろ十分攪拌した容器で調製する。濃縮形態のインクジェットインクを作るのは一般に望ましく、これはその後好適な液体で希釈してインクジェットインクプリント系で用いるのに適切な濃度とする。希釈により、インクを特定の用途に対して望ましい粘度、色、色相、彩度、濃度及びプリント域被覆に調整する。

【0043】インク特性

ジェット速度、水滴の分離長、滴下サイズ及び流れ安定性は、インクの表面張力及び粘度に大いに影響される。インクジェットプリント系で使用するのに適したインクジェットインクは、20℃で約18 dyne/cm〜約70 dyne/cm、さらに好ましくは20 dyne/cm〜約50 dyne/cmの範囲の表面張力を有する必要がある。許容する粘度は、イメージ整定及び熱インクジェット燃焼補充頻度に関する適切な流動学により20℃で20 cP以下、好ましくは約1.0 cP〜約10.0 cPの範囲である。

【0044】インクは、広範囲の突出条件に適合可能な物理的特性、即ち熱インクジェットプリント装置のための駆動電圧及びバリス極、ドロップ・オン・デマンド装置又は連続装置のための圧力素子の駆動周波数、並びにノズルの形状及び注法を有する。それらは、連続、圧電ドロップ・オン・デマンド及び熱又はバブルジェットドロップ・オン・デマンドのような種々のインクジェットプリンターで使用するしてもよい。特に熱インクジェットプリンターで使用するのに適合する。インクは長期間の優れた保存安定性を有し、インクジェット装置内に詰ま

らない。本発明のインクは普通紙素子をプリントする場合に用いるのに特に有益であるが、種々のプリント媒質、例えば繊維製品、透明物等に用いるのにも適している。プリントされたインク像は明瞭な色調を有し、高密度である。インクはインクジェットプリント装置の構成部品と相容性であって、それらは本質的に無臭である。

【0045】上記のように、本発明のインク組成物は、驚くべきことに付加的利点を提供することが見出された。例えば、本発明のシアン、マゼンタ及びイエロー染料系インク組成物を含有するインクセットは、同じ染料濃度を有しカール防止剤を含まない染料系インクと比較して、普通紙色域の顕著な改良を生じる。この色域増大は、一次及び二次色をより鮮明にし、紙全体の偏差を少なくする。このようなインク中の染料濃度を調整すると色域をさらに改良できるし、より対称的な色空間が得られる。上記の特質を有するインクジェットインクセットは、1.75〜2.5%のアシッドブルー-9染料を含有するシアンインク、1.75〜3%のアシッドエロー-23を含有するイエローインク、並びに1〜3%のリアクティブレッド180及び0.3〜1.5%のアシッドレッド52を含有するマゼンタインクを包含する。

【0046】本発明のインクの別の驚異的な利点は、それらの改良バドリング特性である。陰イオン性ポリマーを陰イオン性染料含有インクに添加してバドリング特性の改良を提供することは、USN 07/845,332 (1992年4月28日出願) (その開示内容は参考文献によって本明細書に含められる) から公知である。バドリングにおける同一の改良は有意に、より低いポリマー濃度 (例えば約1.0%ポリマーに比して約0.25%ポリマー) を有する本発明のインクを用いて得られることが見出された。ポリマー濃度を低減すると、脱キャップ性能が良好になり、生成柔軟性がより大きくなり、そしてコストが低減される。

【0047】

【実施例】以下の実施例で本発明をさらに説明する。部及びパーセントは、特に表記しない限り重量で示す。インク処方物中に用いた成分はすべて、特記しない限りAldrich Chemical, Milwaukee, WIから入手した。

【0048】操作A: ブチルメタクリレート//メタクリル酸 (BMA//MAA = 1.0//1.0) ABブロックポリマー (分子量2400)

12リットルフラスコに機械的攪拌器、温度計、N2入口、乾燥管出口及び添加漏斗を備えつけた。テトラヒドロフラン ("THF") 3750 g及びp-キセレン7.4 gをフラスコに入れた。次に、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート触媒 (セトニトリルに溶解した1.0 M溶液3.0 ml) を加えた。開始剤1,1-ビス (トリメチルシロキシ) -2-メチルプロペン29.1 g (1.25 M) を注入した。フィード1 [テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート,

アセトニトリルに溶解した1.0M溶液3.0ml]を0分に開始し、150分に亘って添加した。フィードII

[トリメチルシリルメタクリレート197.6g(12.5M)]を0分に開始し、35分に亘って添加した。フィードIIの後、180分に完了した(モノマーの99%以上が反応した)。フィードIII[ブチルメタクリレート177.2g(12.5M)]を開始し、30分間添加した。

【0049】400分の時点で、ドライメタノール780gを上記の溶液に添加し、蒸留を開始した。蒸留の第一段階中に、55℃未満の沸点を有する物質1300.0gをフラスコから除去した。除去されるメトキシトリメチルシラン(沸点=54℃)の理論量は、1144.0gであった。蒸留は二段階中継続したが、その間沸点は76℃に上昇した。二段階の蒸留中に、i-プロパノール5100gを添加した。溶媒8007gすべてを除去した。この操作により、THF及びi-プロパノールに溶解した52.5%BMA//MMAのABブロックポリマー溶液を生じ、これを用いて下記のように顔料濃縮物を調製した。上記の溶液19.05gを脱イオン水77.1gと混合した45.6%KOH3.86gで中和して10%ポリマー溶液を作った。この溶液を実施例13、18、27及び28に用いた。

【0050】操作B:ブチルメタクリレート//ブチルメタクリレート-共メタクリル酸(BMA//BMA/MAA=10/5/10)ABブロックポリマー(分子量3100)

3リットルフラスコに機械的攪拌器、温度計、N2入口、乾燥管出口及び添加漏斗を備えつけた。テトラヒドロフラン(THF)780g及びp-キシレン3.6gをフラスコに入れた。次に、触媒テトラブチルアンモニウム2mlを加えた。開始剤1,1-ビス(トリメチルシリル)エタン2.0g(0.62M)を注入した。フィードI[テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリルに溶解した1.0M溶液3.2ml]を開始し、130分に亘って添加した。フィードII[n-ブチルメタクリレート, 220g(1.55M)]及びトリメチルシリルメタクリレート490g(3.1M)]を0.0分に開始し、40分に亘って添加した。フィードIIIが完了した30分後に(モノマーの99%以上が反応した)フィードIII[n-ブチルメタクリレート440g(3.1M)]を開始し、30分間添加した。

【0051】240分の時点で、ドライメタノール216gを上記の溶液に添加し、蒸留を開始した。蒸留の第一段階中に、55℃未満の沸点を有する物質210.0gをフラスコから除去した。蒸留は二段階中継続したが、その間沸点は76℃に上昇した。二段階の蒸留中に、i-プロパノール900gを添加し、溶媒1438gすべてが除去されるまで蒸留を継続した。これによ

り、BMA//BMA/MAA=10/5/10ポリマーが57.7%固体で生じた。上記の溶液17.33gを脱イオン水78.0gと混合した45.6%KOH4.63gで中和して10%ポリマーストック溶液を作った。この溶液を実施例17に用いた。

【0052】実施例1~25

これらの実施例においては、染料系インクはすべて、全インク成分又はその水性ストック溶液を均質溶液が得られるまで一緒に混合して調製した。この溶液に必要な水を攪拌しながら添加して、インクの全量を100グラムとした。染料は、市販メーカーから入手した。精製染料を用いた。顔料系インク(実施例19~23)はすべて、ジエチレングリコール46.1g、脱イオン水63.2g、FW18カーボンブラック顔料(DeGussa Corp., Allendale, NJ)150g及び操作Aからの52.5%ポリマー溶液142.9gを含有する分散濃縮物から調製し、45.6%KOH29.0gで中和した。

【0053】抵抗器の大きさが42~50ミクロンで30~40ミクロンのオリフィスを有する熱インクジェットペンに入れてインクを試験した。プリントを乾燥するのに必要な時間の長さを低減するために熱を用いるインクジェットプリンター内にペンを置いた。機械的カール低減装置は用いられなかった。悪い例をシミュレートするために、4分の1インチのマージンを有するダブルデンシティブラックアウト(double density blackout)の全ページを種々の普通紙(以下に示す)を用いてプリントした。プリントした紙をプリント面を上にして平面上に置き、1時間、24時間、48時間、72時間及び96時間の間隔で紙の縁と平面との間の距離を測定することによりカール量を確定した。カールの許容しうる量は、美学、読み易さ及び取扱易さに基づいて、40mm未満であると定義された。

【0054】実施例1-対照

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 8.0g
アジッドブルー9, CAS # 3844-45-9 2.2g

殺生物剤 0.3g

脱イオン水 89.5g

【0055】実施例2

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 8.0g
2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 15.0g
アジッドブルー9 2.2g

殺生物剤 0.3g

脱イオン水 74.5g

【0056】実施例3-対照

ジエチレングリコール 10.0g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0g
Silwet^(R) L-77 (Union Carbide Corp) 0.2g

アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 83.6 g
 【0057】実施例 4-対照
 3,3-ジメチル-1,2-プロパンジオール 10.0 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 83.6 g
 【0058】実施例 5
 2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 10.0 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 83.6 g
 【0059】実施例 6
 トリエチレングリコール 10.0 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 83.6 g
 【0060】実施例 7
 テトラエチレングリコール 10.0 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 83.6 g
 【0061】実施例 8
 ポリエチレングリコール MW400 10.0 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 83.6 g
 【0062】実施例 9
 ソルビトール 10.0 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 83.6 g
 【0063】実施例 10
 トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン 10.0 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 83.6 g
 【0064】実施例 11
 ネオペンチルグリコール 7.5 g
 テトラエチレングリコール 7.5 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g

アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 78.6 g
 【0065】実施例 12
 2-メチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 7.5 g
 テトラエチレングリコール 7.5 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 78.6 g
 【0066】実施例 13
 2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール 7.5 g
 テトラエチレングリコール 7.5 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 78.6 g
 【0067】実施例 14
 2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール 7.5 g
 テトラエチレングリコール 7.5 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 78.6 g
 【0068】実施例 15
 2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 7.5 g
 テトラエチレングリコール 7.5 g
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g
 Silwet (R) L-77 0.2 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 脱イオン水 78.6 g
 【0069】実施例 16
 2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 18.0 g
 ジブチレングリコール 2.0 g
 Silwet (R) L-7607 0.5 g
 操作Aからのブロックポリマー 2.5 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 殺生物剤 0.3 g
 脱イオン水 74.5 g
 【0070】実施例 17
 3-メチル-1,3,5-ペンタントリオール (Fluka Chemical) 16.0 g
 Silwet (R) L-7607 0.8 g
 操作Bからのブロックポリマー 4.0 g
 アシッドブルー 9 2.2 g
 殺生物剤 0.3 g
 脱イオン水 76.7 g

【0071】実施例 18
 2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール 4.0 g
 3-メチル-1,3,5-ベンタントリオール 12.0 g
 Silwet (R) L-7607 0.8 g
 操作Aからのブロックポリマー 4.0 g
 アシッドブルー9 2.2 g
 殺生物剤 0.3 g
 脱イオン水 76.7 g
 【0072】実施例 19-対照
 ジエチレングリコール 18.7 g
 顔料分散体濃縮物 26.7 g
 脱イオン水 55.8 g
 【0073】実施例 20
 2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 17.5 g
 顔料分散体濃縮物 26.7 g
 脱イオン水 55.8 g
実施例 21
 アルファーD-グルコース 17.5 g
 顔料分散体濃縮物 26.7 g
 脱イオン水 55.8 g
 【0074】実施例 22

メチル-アルファーD-グルコシド 17.5 g
 顔料分散体濃縮物 26.7 g
 脱イオン水 55.8 g
実施例 23
 D-グルコン酸 カリウム塩 17.5 g
 顔料分散体濃縮物 26.7 g
 脱イオン水 55.8 g
 【0075】実施例 24
 トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン 20.0 g
 Silwet (R) L-7607 1.0 g
 アシッドブルー9 2.2 g
 殺生物剤 0.3 g
 脱イオン水 76.5 g
 【0076】実施例 25
 トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン-HCl 12.0 g
 トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン 3.0 g
 Aerosol (R) OT (Fisher Scientific) 0.3 g
 アシッドブルー9 2.2 g
 殺生物剤 0.3 g
 脱イオン水 82.2 g
 【0077】
 【表1】

表 1

実施例	温度/RH ³	用紙	紙のカーネル (nm)				
			1時間	24時間	48時間	72時間	96時間
1 (対照)	周囲温度	GB ¹	>90° ⁴				
		SH ²	>90°				
2	周囲温度	GB	20	5			
		SH	30	17			
3 (対照)	周囲温度	GB	31	60			
		SH	44	100			
4 (対照)	周囲温度	GB	>90°			管	
		SH	>90°			管	
5	周囲温度	GB	18			8	
		SH	37			35	
6	周囲温度	SH	15			50	
7	周囲温度	SH	20			30	
8	周囲温度	SH	50			35	
9	周囲温度	GB	27			14	
		SH	44			33	
10	周囲温度	GB	19			14	
		SH	34			24	
11	周囲温度	GB	14	17			15
		SH	16	35			35
12	周囲温度	GB	7	4			3
		SH	6	3			4
13	周囲温度	GB	14	28			41
		SH	10	30			26
14	周囲温度	GB	17	26			29
		SH	15	22			26
15	周囲温度	GB	4	3			2
		SH	6	3			2

【0078】

【表2】

表 1 (続き)

実施例	温度/RH ³	用紙	紙のカール(mm)				
			1時間	24時間	48時間	72時間	96時間
16	周囲温度	GB	13	3			
		SH	18	8			
16	15℃/20%	GB	37	30			
		SH	20	18			
17	15℃/20%	GB	37				
		SH	25				
18	15℃/20%	GB	28		19		
		SH	16		10		
19(対照)	周囲温度	GB	3	66	管		
		SH	3	管	管		
20	周囲温度	GB	16	6	5		
		SH	13	6	6		
21	周囲温度	GB	11	7	5		
		SH	26	14	10		
22	周囲温度	GB	19	30	31		
		SH	20	32	35		
23	周囲温度	GB	24	18	14		
		SH	24	16	13		
24	15℃/20%	GB	13				
		SH	17				
25	周囲温度	GB	8	1			
		SH	9	4			

注: 1. GB=Gilbert^(®) ボンド紙 (25%縮)、形式1057 (Mead Company,

Dayton, Ohio)

2. SH=Springhill Relay DP (International Paper, Tuxedo, NY)

3. 印刷及び保存の条件

4. >90°は“U”字形に上方及び下方にカールした縁を意味する。

【0079】実施例 26

下記の組成物を有するシアン、マゼンタ及びイエローインクを調製した。

シアン

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 7.0 g

Silwet^(®) L-7607 1.0 g

アシッドブルー-9 2.25 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 89.45 g

マゼンタ

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 7.0 g

Silwet^(®) L-7607 1.0 g

アシッドレッド 52, CAS #3520-42-1 0.6 g

リアクティブレッド 180, CAS #85586-40-9 2.75 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 88.35 g

イエロー

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 7.0 g

Silwet^(®) L-7607 1.0 g

アシッドエロー23、(A5 #1934-21-0) 2.5 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 89.2 g

【0080】表2に記載した普通紙に実施例1~25と同様の方法でインクをプリントした。シアンインクに関して上記と同様にカラーを測定し、表2に報告する。色空間データは、光源及び2観測装置を用いてHunter Lab P10CS 4800 (Hunter Associate Labs, Inc., Reston, VA) により得た。結果を下記の表3に示す。

【0081】実施例 27

下記の組成物を有するシアン、マゼンタ及びイエローインクを用いて実施例26と同様の操作を行った。

シアン

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet (R) L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドブルー9 2.25 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.45 g

マゼンタ

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet (R) L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドレッド52 0.6 g

リアクティブレッド180 2.75 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 73.35 g

イエロー

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet (R) L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドエロー23 2.5 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.2 g

【0082】実施例 28

下記の組成物を有するシアン、マゼンタ及びイエローインクを用いて実施例26と同様の操作を行った。

シアン

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet (R) L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドブルー9 2.0 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.7 g

マゼンタ

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet (R) L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドレッド52 1.0 g

リアクティブレッド180 1.6 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.1 g

イエロー

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet (R) L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドエロー23 2.75 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 73.95 g

【0083】

【表3】

表 2

実施例	温度/RH ¹	用紙	紙のカーネル(mm)				
			1時間	24時間	48時間	72時間	96時間
26(対照)	周囲温度	GB ¹	管	管			
		SR ²	管	管			
27	15℃/20%	GB	37	30			
		SR	20	18			

注1、2および3は表1参照

【0084】

【表4】

表 3

実施例	用紙	色	色相	明度	彩度	色域
26	GB ¹	赤	5.57 R	5.12	12.34	775
		緑	3.52 G	5.16	9.97	
		青	8.23 PB	3.14	9.81	
		シアン	8.19 B	5.80	11.57	
		マゼンタ	3.59 RP	5.27	14.77	
		黄	6.72 Y	9.13	11.42	
SH ²		赤	5.89 R	5.12	11.71	729
		緑	3.38 G	5.15	9.79	
		青	8.04 PB	3.46	9.21	
		シアン	7.68 B	5.68	11.21	
		マゼンタ	3.88 RP	5.26	13.97	
		黄	6.95 Y	9.05	11.03	

【表5】

【0085】

表 3 (続き)

実施例	用紙	色	色相	明度	彩度	色域
26	HAM ³	赤	5.89 R	5.13	11.40	683
		緑	3.16 G	5.22	9.48	
		青	8.17 PB	3.56	9.01	
		シアン	8.01 B	5.72	10.92	
		マゼンタ	3.68 RP	5.32	13.63	
27	GB	黄	6.36 Y	8.94	10.89	918
		赤	5.94 R	5.01	14.11	
		緑	2.45 G	5.14	11.54	
		青	8.95 PB	2.88	10.03	
		シアン	7.88 B	5.64	12.16	
		マゼンタ	4.75 RP	5.02	15.59	
		黄	7.51 Y	9.13	12.08	
		赤	6.29 R	4.94	14.48	
		緑	2.17 G	5.10	11.79	
		青	9.11 PB	2.69	10.04	
	SH	シアン	7.70 B	5.55	11.98	939
		マゼンタ	4.92 RP	4.95	15.68	
		黄	7.34 Y	9.17	12.43	
		赤	6.30 R	4.93	14.06	
		緑	2.23 G	5.02	11.41	
	HAM	青	8.98 PB	2.90	9.80	905
		シアン	7.51 B	5.62	11.94	
		マゼンタ	4.93 RP	4.94	15.31	
		黄	7.17 Y	9.10	12.27	

【0086】

【表6】

表 3 (続き)

実施例	用紙	色	色相	明度	彩度	色域
28	GB	赤	6.26 R	4.83	14.06	997
		緑	1.83 G	5.18	11.96	
		青	8.47 PB	2.93	11.94	
		シアン	7.39 B	5.83	11.83	
		マゼンタ	2.88 RP	5.02	16.75	
		黄	6.81 Y	9.08	12.85	
	SH	赤	6.34 R	4.91	13.39	970
		緑	1.86 G	5.29	12.10	
		青	8.33 B	3.04	11.96	
		シアン	6.90 B	5.86	11.74	
		マゼンタ	3.08 RP	5.00	16.02	
		黄	6.88 Y	9.01	12.36	
HAM	HAM	赤	6.47 R	4.92	13.52	939
		緑	1.68 G	5.18	11.64	
		青	8.45 PB	3.11	11.48	
		シアン	6.91 B	5.80	11.62	
		マゼンタ	3.03 RP	4.93	16.09	
		黄	6.62 Y	8.91	12.5	

注：1. GB=Gilbert^(R) ボンド紙 (25%綿)、形式1057 (Mead Company,

Dayton, Ohio)

2. SH=Springhill Relay DP (International Paper, Tuxedo, NY)

3. HAM=Hammermill Fore^(R) DP (Hammermill Papers, Erie, PA)

【0087】実施例27のインクは実施例26のインクと同じ染料濃度を有したが、実施例27のインクはカーン防止剤を含有した。データは、カーン防止剤添加による普通紙色域の有意の改良 (26%) を説明する。実施

例28は、染料濃度以外は実施例27と同一であるが、色域の改良 (5%増) 及び青色彩度の改良 (18%増) を示した。

フロントページの続き

- (72) 発明者 ローレン・ユーージーン・ジョンソン
アメリカ合衆国オレゴン州97330. コーバ
リス. ノースウエストウオールナットブレ
イス4033
- (72) 発明者 ジョン・ストツフェル
アメリカ合衆国カリフォルニア州92126.
サンディエゴ. コランバーストリート8049
- (72) 発明者 ロナルド・エイ・アスケランド
アメリカ合衆国カリフォルニア州92129.
サンディエゴ. ベンドノーバーストリート
11371
- (72) 発明者 カサリン・バーラツスー・ハント
アメリカ合衆国カリフォルニア州92129.
サンディエゴ. メドウランプレイス9192

- (72) 発明者 ハワード・マトリツク
アメリカ合衆国ニュージャージー州07732.
ハイランズ. トウインライツテラス5 デイ
ー
- (72) 発明者 ケーシャバ・アナンド・ブラサード
アメリカ合衆国カリフォルニア州92127.
サンディエゴ. ウェストバーナードドライ
ブ16399
- (72) 発明者 ジョン・サーマン・リッチ
アメリカ合衆国カリフォルニア州92128.
サンディエゴ. トラディシヨンストリート
13746
- (72) 発明者 レナード・スレビン
アメリカ合衆国カリフォルニア州92128.
サンディエゴ. シントントドライブ17830